

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-073480

(43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.Cl.

C08G 85/00

C09K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number : 2001-267233

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 04.09.2001

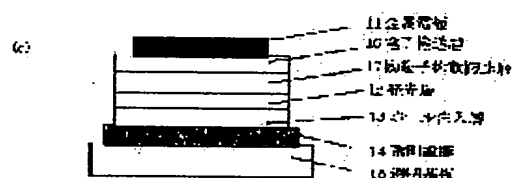
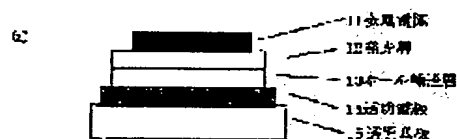
(72)Inventor : KAMATANI ATSUSHI
TAKIGUCHI TAKAO
IGAWA SATOSHI
OKADA SHINJIRO
TSUBOYAMA AKIRA

(54) POLYMER COMPOUND AND ORGANIC LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound having high light emission efficiency and high reliability, and to provide an organic light emitting element using the compound.

SOLUTION: The polymer compound having a structure in which a metal complex is bound directly to the main chain of the polymer, where the metal atom is bound at least with carbon atom or oxygen atom, and having phosphorescent emission, is used as an organic light emitting layer. The element formed using the compound exhibits high efficiency and excellent stability with time along with good film formability.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-73480

(P 2003-73480 A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003. 3. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 85/00		C 0 8 G 85/00	3K007
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06 6 8 0	4J031
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14 B	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L

(全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-267233 (P2001-267233)

(22) 出願日 平成13年9月4日 (2001. 9. 4)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 鎌谷 淳

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 滝口 隆雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外1名)

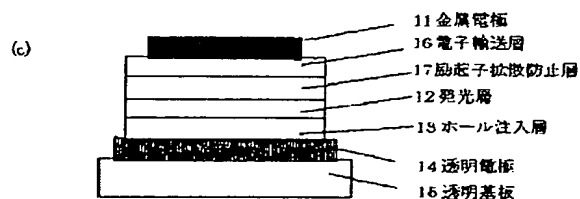
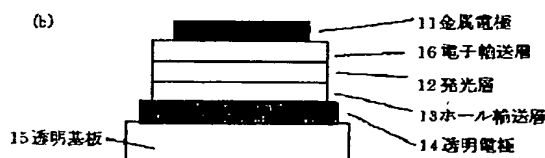
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物及び有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高効率な発光効率を有し、信頼性の高い化合物を提供するとともに、それを用いた有機発光素子を提供する。

【解決手段】 有機発光層に高分子化合物を用い、該化合物が高分子主鎖に直接金属錯体を結合させた構造とし、かつ該金属原子は少なくとも炭素原子、または酸素原子との間で結合を有しており、かつ該高分子化合物が発光性を有することを特徴とする。これを用いて素子を形成したところ、成膜性も良く、高効率で経時安定性に優れた特性を示した。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 つの金属錯体部分を有する高分子化合物であって、該金属錯体部分は、金属原子が直接、高分子主鎖骨格の構成原子と結合し、さらに前記金属原子が少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合していることを特徴とする高分子化合物。

【請求項 2】 該高分子化合物が、励起状態から基底状態へエネルギー遷移するときに、燐光を発光することを特徴とする請求項 1 記載の高分子化合物。

【請求項 3】 該高分子化合物が、励起状態から基底状態へエネルギー遷移するときに、蛍光を発光することを特徴とする請求項 1 記載の高分子化合物。

【請求項 4】 前記金属錯体部分が、互いに異なる構造の複数の金属錯体からなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 5】 前記金属錯体の金属原子がイリジウムであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 6】 前記金属錯体の金属原子が、白金 Pt、ロジウム Rh、ルテニウム Ru、オスmium Os、金 Au、パラジウム Pd、銅 Cu またはコバルト Co であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 7】 前記高分子化合物が、共重合体であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 8】 前記高分子化合物の分子量が、2 0 0 0 から 1 0 0 0 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 9】 基体上に設けられた一対の電極間に少なくとも一種の有機化合物を含む発光部を備える有機発光素子であって、前記有機化合物が金属錯体部分を有する高分子化合物であり、該金属錯体部分は、前記金属原子が直接、高分子主鎖骨格の構成原子と結合し、さらに少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子と結合していることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 10】 対向する前記一対の電極は対向し、該電極間に、前記発光部が位置することを特徴とする請求項 9 記載の有機発光素子。

【請求項 11】 前記発光部が、励起状態から基底状態へエネルギー遷移するときに、燐光を発光することを特徴とする請求項 9 記載の有機発光素子。

【請求項 12】 前記発光部が、励起状態から基底状態へエネルギー遷移する時に、蛍光を発光することを特徴とする請求項 9 記載の有機発光素子。

【請求項 13】 前記高分子化合物の金属錯体部分が、互いに異なる構造を有する複数の金属錯体からなることを特徴とする請求項 9 又は 10 記載の有機発光素子。

【請求項 14】 前記高分子化合物の分子量が、2 0 0 0 から 1 0 0 0 0 0 0 であることを特徴とする請求項 9

又は 10 記載の有機発光素子。

【請求項 15】 前記発光部は、前記少なくとも一種の有機化合物の層と、キャリアを輸送するための物質を含む層とが積層された積層体を備えることを特徴とする請求項 9 乃至 14 記載の有機発光素子。

【請求項 16】 前記発光部は、前記少なくとも一種の有機化合物と、キャリアを輸送するための物質からなる混合体を備えることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 17】 前記請求項 9 乃至 16 のいずれかに記載の有機発光素子と、前記有機発光素子に電気信号を供給する手段とを具備した画像表示装置。

【請求項 18】 少なくとも 1 つの炭素、または酸素原子を高分子主鎖中に含む高分子材料を用意する工程と、前記高分子材料中の前記原子と結合可能な金属化合物を反応させる工程を備え、金属錯体を含む高分子化合物を製造することを特徴とする高分子化合物の製造方法。

【請求項 19】 少なくとも 1 つの炭素、または酸素原子を含む高分子前駆体と、前記原子と結合可能な金属化合物を予め反応させて、高分子前駆体を得る工程と、前記高分子前駆体を共重合させる工程を備えることを特徴とする、金属錯体を含む高分子化合物を製造する製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平面光源や平面状ディスプレイ等に使用される有機発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子、あるいは有機 EL 素子とも言う）と化合物に関する。

【0 0 0 2】 特に高分子化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、金属結合を含む高分子化合物を発光材料として用いることで、発光効率が高く、経時変化が少ない発光素子に関するものである。

【0 0 0 3】

【背景技術】 有機発光素子は、古くはアントラセン蒸着膜に電圧を印加して発光させた例（Thin Solid Films, 94 (1982) 171）等がある。しかし近年、無機発光素子に比べて大面積化が容易であることや、各種新材料の開発によって所望の発色が得られることや、また低電圧で駆動可能であるなどの利点により、さらに高速応答性や高効率の発光素子として、材料開発を含めて、デバイス化のための応用研究が精力的に行われている。

【0 0 0 4】 例えば、Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997) に詳述されているように、一般に有機 EL 素子は透明基板上に形成された、上下 2 層の電極と、この間に発光層を含む有機物層が形成された構成を持つ。

【0 0 0 5】 発光層には、電子輸送性と発光特性を有するアルキノリノール錯体、代表例としては、化学式 1 に示す A1q3 などが用いられる。またホール輸送層には、例えばトリフェニルジアミン誘導体、代表例として

は化学式1に示す α -NPDなど、電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】これらの素子は電氣的整流性を示し、電極間に電界を印加すると、陰極から電子が発光層に注入され、陽極からはホールが注入される。

【0007】注入されたホールと電子は、発光層内で再結合して励起子を生じ、これが基底状態に遷移する時発光する。

【0008】この過程で、励起状態には励起1重項状態と3重項状態があり、前者から基底状態への遷移は蛍光と呼ばれ、後者からの遷移は燐光と呼ばれており、これらの状態にある物質を、それぞれ1重項励起子、3重項励起子と呼ぶ。

【0009】これまで検討されてきた有機発光素子は、その多くが1重項励起子から基底状態に遷移するときの蛍光が利用されている。一方最近、三重項励起子を経由した燐光発光を利用する素子の検討がなされている。

【0010】発表されている代表的な文献は、
文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brien他, Applied Physics Letters Vol 74, No 3 p 422 (1999))

文献2: Very high-efficiency *

*green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldo他, Applied Physics Letters Vol 75, No 1 p 4 (1999))である。

【0011】これらの文献では、電極間に挟持された有機層を4層積層する構成が主に用いられ、用いている材料は、化学式1に示すキャリア輸送材料と燐光発光性材料である。

【0012】各材料の略称は以下の通りである。

Alq3: アルミ-キノリノール錯体

α -NPD: N4, N4'-Dinaphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine

CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

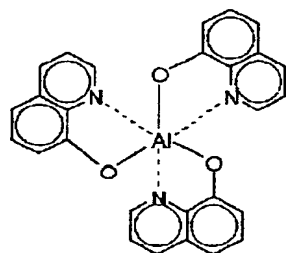
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

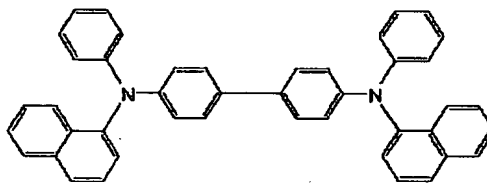
Ir(ppy)₃: イリジウム-フェニルピリミジン錯体

【0013】

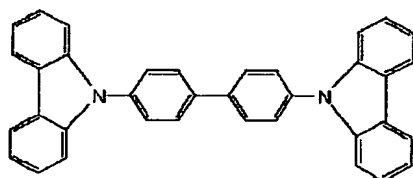
【化1】



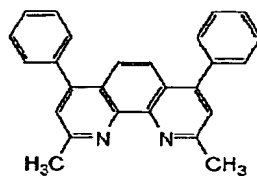
Alq3



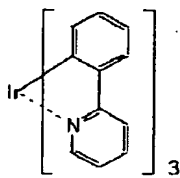
α -NPD



CBP



BCP



Ir(ppy)₃

【0014】文献1、2とも高効率が得られた素子は、50 ホール輸送層に α -NPD、電子輸送層にAlq3、励

起子拡散防止層にBCP、発光層にCBPを宿主材料として、これに燐光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppp)3を6%程度の濃度で分散混入したものをを用いている素子であった。

【0015】現在燐光性発光材料が特に注目される理由は、以下の理由で原理的に高発光効率が期待できるからである。

【0016】キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、蛍光発光を利用していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが上限であった。しかし3重項励起子から発生する燐光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらにエネルギー的に高い1重項から3重項への項間交差による転移を考え合わせると、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

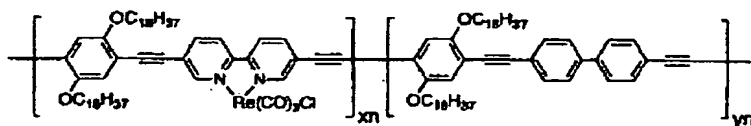
【0017】三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報（有機EL素子及びその製造方法）、特開平11-256148号公報（発光材料およびこれを用いた有機EL素子）、特開平8-319482号公報（有機エレクトロルミネッセント素子）等が挙げられる。

【0018】しかし上記燐光発光を用いた有機発光素子は、一般に蛍光発光型の素子と同様に、発光効率の劣化と素子安定性に関してさらなる改良が求められている。この劣化原因の詳細は不明であるが、本発明者らは燐光発光のメカニズムを踏まえて以下のように考えている。

【0019】有機発光層が、キャリア輸送性の宿主材料と燐光発光性のゲストからなる場合、3重項励起子から燐光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内での電子・ホール輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動

*



P0 : x = 0, y = 1.0
P10 : x = 0.1, y = 0.9

P25 : x = 0.25, y = 0.75
P50 : x = 0.5, y = 0.5

【0025】しかし上記化合物については本発明者らの経験上、Re錯体中に含まれるC=O結合が不安定で、化合物としての安定性に欠けるとと思われる。その他高分子化合物主鎖にも三重結合を有し、光安定性に欠けるものと思われる。

【0026】また高分子化合物に金属錯体を導入する際、主鎖骨格の構成原子に金属錯体を結合した方が側鎖

* 5. ゲストの3重項励起子生成

6. ゲストの3重項励起子から基底状態遷移と燐光発光それぞれの過程における所望のエネルギー移動や発光は、さまざまなエネルギー失活過程との競争反応である。

【0020】有機発光素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率を大きくすることは言うまでもない。

【0021】しかし発光励起子の濃度が多すぎると、特開平05-078655や特開平05-320633に開示されているように、逆に発光効率が落ちる。これは濃度消光または濃度失活として知られており、この原因として、前記競争反応として発光中心材料同士、またはその周辺分子との多量体化反応の進行による発光を伴わない無輻射遷移が関係していると思われる。よって蛍光発光物質あるいは燐光発光物質を問わず、発光効率アップには発光励起子の空間的密度に適当な濃度が存在する事が知られている。

【0022】特に燐光発光物質に於いては、一般に前記3重項励起子の寿命が1重項励起子の寿命より3桁以上長いことに由来するものと考えられる。つまりエネルギーの高い励起状態に保持される時間が長いために、周辺物質との反応や、励起子同士での多量体形成などによって、失活過程が起こる確立が多くなり、ひいては物質の変化をきたし、寿命劣化につながり易いと本発明者らは考えている。

【0023】また本発明は、発光物質に金属錯体を含む高分子化合物を用いることを特徴にしているが、文献3: Photophysics of metal-organic π -conjugated polymers, K. D. Ley他, Coordination Chemistry Reviews 171 (1998), page 287-307 によると、下式化合物を用いてフォトルミネッセンスを測定しており、また有機EL素子への応用も示唆している。

【0024】

【化2】

に金属錯体を結合するより、高分子化合物中の共役比率を高くすることが容易であり、高分子化合物中により高い共役比率を有することで、高い導電率を得られ、より高い発光効率を持った素子を作ることが可能になる。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、新規な燐光発光性高分子化合物と、それを用いた高

効率で、安定性のよい有機発光素子を提供する事にある。

【0028】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するために、本発明では、少なくとも1つの金属錯体部分を有する高分子化合物であって、該金属錯体部分は、金属原子が直接、高分子主鎖骨格の構成原子と結合し、さらに前記金属原子が少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合していることを特徴とする高分子化合物を提供する事に至った。

【0029】また、基体上に設けられた一対の電極間に少なくとも一種の有機化合物を含む発光部を備える有機発光素子であって、前記有機化合物が金属錯体部分を有する高分子化合物であり、該金属錯体部分は、前記金属原子が直接、高分子主鎖骨格の構成原子と結合し、さらに少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子と結合していることを特徴とする有機発光素子を提供するに至った。

【0030】本発明者らは、燐光発光中心材料を高分子中に適宜濃度で固定する事で濃度消光や励起多量体の形成を抑制し、素子の発光効率を高めることが実現できることを見出した。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明の基本的な素子構成を図1(a)(b)(c)に示した。

【0032】図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に、50～200nmの膜厚を持つ透明電極14と、複数層の有機膜層と、及びこれを挟持するように金属電極11が形成される。図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる例を示した。透明電極14としては、仕事関数が大きいたんが用いられ、透明電極14からホール輸送層13へホール注入しやすくしている。金属電極11には、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金など、仕事関数の小さな金属材料を用い、有機層への電子注入をしやすくしている。発光層12には、本発明の高分子化合物を用いているが、ホール輸送層13には、例えばトリフェニルジアミン誘導体、代表例としては化学式1に示すα-NPDなど、電子供与性を有する材料も適宜用いることができる。

【0033】以上の構成した素子は電氣的整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0034】注入されたホールと電子は、発光層12内で再結合して励起子が生じ、発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12とホール輸送層13の間の界面における再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0035】さらに図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光機能と電子及びホール輸送機能を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、発光効率を上げている。電子輸送層16としては、例えばオキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0036】また図1(c)に示すように、陽極である透明電極14側から、ホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16、及び金属電極11からなる4層構成とすることも望ましい形態である。

【0037】本発明に用いた高分子化合物は、分子量2000以上の化合物を指し、分子内に高分子主鎖を構成する原子と直接結合した金属錯体を有し、さらに燐光発光をするものであり、その最低励起状態は、3重項状態のMLCT*(Metal-to-Ligand charge transfer)励起状態と $\pi-\pi^*$ 励起状態が存在すると考えられる。

【0038】本発明に用いた高分子化合物の燐光収率は、0.15から0.9と高い値が得られ、燐光寿命は0.1から100 μ secと燐光物質の中では短寿命であった。

【0039】この燐光寿命が余り長いと、エネルギー飽和状態が起きるために、発光効率が著しく低下し、発光素子には用いられない。また発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなると、前述したように各種競争反応を伴い、発光効率を低下させてしまう要因となる。特に素子に流す電流が高密度になった時、発光効率が低下すると言う問題があった。

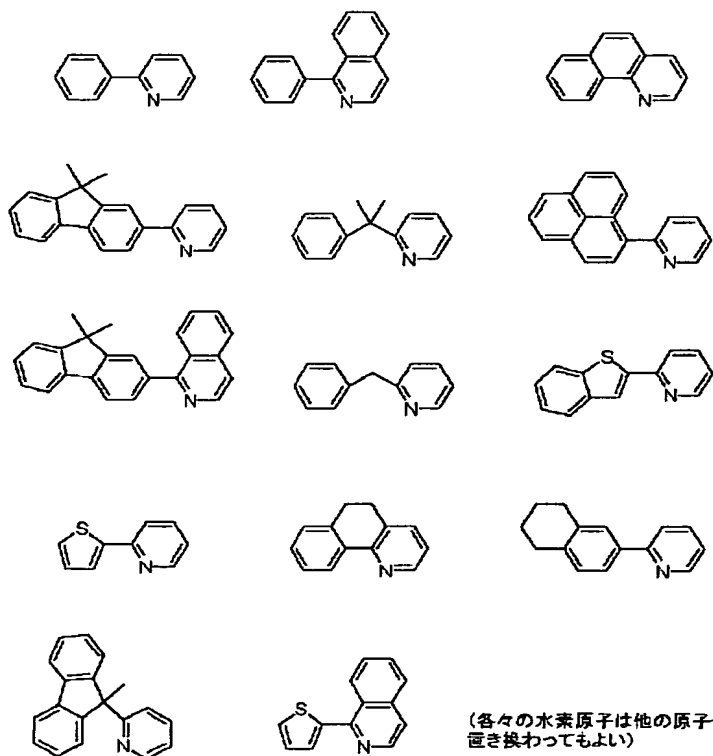
【0040】本発明の特徴は、燐光発光物質を錯体の形で高分子中に一定割合で固定化することにより、前述した濃度消光を減少させ、安定した発光が期待でき、有機発光素子の実用使用温度であるマイナス20度から60度の温度範囲にて、高い燐光発光収率を持ち、さらに燐光寿命が比較的短い特性をもつEL素子用の発光材料を用いた点にある。

【0041】また、この材料は金属錯体部位の構造によっても様々な発光波長を有するために、構造の異なった配位子を高分子主鎖に組み込むことにより、広い発光波長を持つ材料を提供し、素子の作製を可能にした。

【0042】このように本発明で用いられる配位子の例としては、下記の化学式3に示すフェニルピリジン、チエニルピリジン、フェニルイソキノリン、アセチルアセトン、ピコリン酸及びこれら骨格を有する誘導体及びフェニル基骨格を有する誘導体及びピリジン骨格を有する誘導体などがある。

【0043】

【化3】



(各々の水素原子は他の原子や分子に置き換わってもよい)

【0044】また、本発明で用いた金属錯体に変えて異なる金属錯体を用いた高分子化合物を用いる事も可能であり、あるいは複数化合物を混合して用いる事も可能である。

【0045】また本発明の高分子化合物を、通常移動層として用いる化合物などと、複数混合することも可能であり、これによって、広い発光波長を持つ素子を作製したり、あるいはより発光効率の高い素子の作成を可能にする。

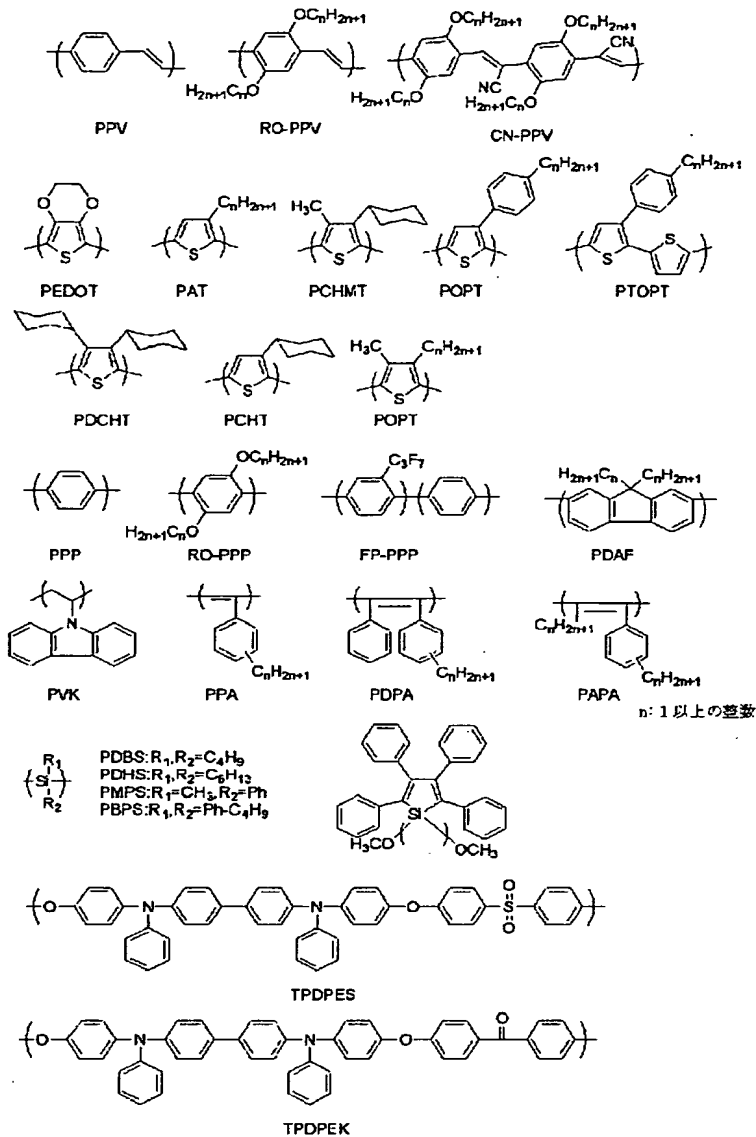
【0046】さらに素子作成時の結晶析出を防止するなど、成膜性を良くする事にも寄与できる。

【0047】前記混合可能な化合物のうち高分子化合物

を例にとると、下記の化学式4に示すようなPPV(ポリパラフェニレンビニレン)、およびその誘導体であるRO-PPV, CN-PPV, DMOS-PPV, MEH-PPV, PAT(ポリチオフェン)及びその誘導体である、PEDOT, PCHMT, POPT, PTOPT, PDCHT, PCHT, PPP及びその誘導体である、RO-PPP, FP-PPP, PDAF(ポリジアルキルフルオレン)、PVK(ポリビニルカルバゾール)、ポリアセチレン誘導体であるPPA, PDPA, PAPA、ポリシラン系のシグマ共役系ポリマーであるPDBS, PDHS, PMP S, PBPS, ポリシロール、トリフェニルアミン系のポリマーであるTPDPES, TPDPEKなどがある。

【0048】

【化4】



【0049】次に本発明の高分子化合物の合成方法は、大別すると、下記に示すように

1) 高分子反応型高分子化合物

2) 金属錯体モノマー型高分子化合物

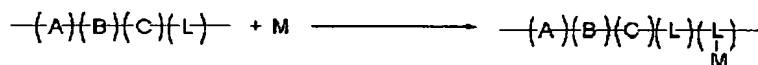
の2つの方法がある。また同時に複数の金属錯体を含有する化合物を作成する時も同様である。以下本発明で意*

*図している高分子化合物のイメージを示す。ここでA

B Cは配位部位を有さないモノマー、Lは配位原子又は基、Mは金属イオン又は金属錯体を表す。

【0050】a) 高分子反応型高分子化合物

【外1】



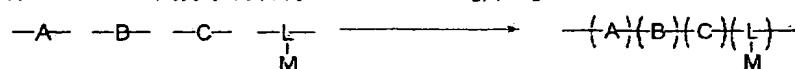
【0051】

※ ※ 【外2】



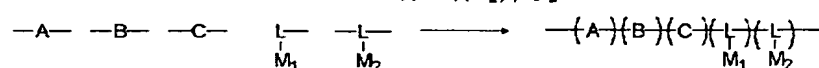
【0052】b) 金属錯体モノマー型高分子化合物

★ ★ 【外3】



【0053】

☆ ☆ 【外4】

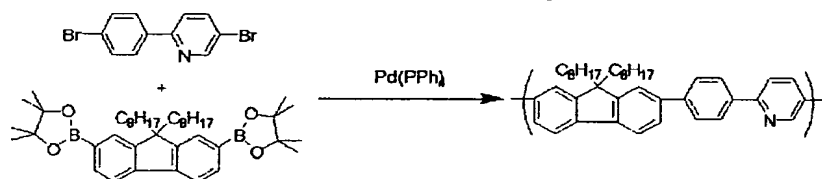


【0054】高分子反応の特徴として、上記モノマーや金属錯体の結合方法は種々の結合が予想されるために、反応生成物の構造は上記記載に限定されない事は言うまでもない。同様に重合度についても条件によって変化し、分子量が数千程度のもから、数百万程度まで変化させる事も可能である。

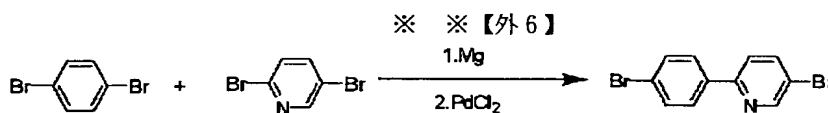
【0055】しかし有機発光素子作成上、これらの発光層は基板上に成膜される事が必要になる。この時、分子量が余り小さいと塗付時に濡れ性が悪くなり、また塗付後に膜はがれが起き易いなどで好ましくない。一方100万を越えると、塗付工程で用いる溶媒に溶けにくくなって析出したり、また溶液の粘性が大きくて塗付性能が悪くなったりする場合もある。

【0056】そこで一般的に好ましい分子量として、2,000から1,000,000程度が使いやすい。

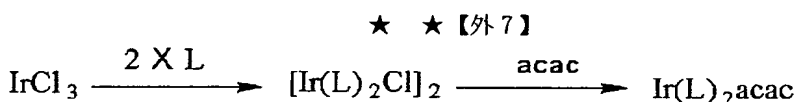
【0057】さらに好ましい範囲は、3000から100,000 *



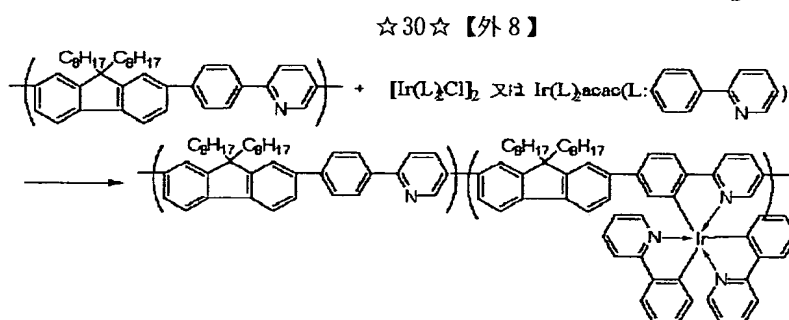
【0062】



【0063】



【0064】



【0065】最終化合物は、Ir金属を中心にしてみると、高分子主鎖を構成するピリジン環部分のチッソ原子と炭素原子に直接結合し、また他の2つのピリジン環とも結合しているのがわかる。(上式において、二つの単位の繰返し比率は、反応時の[Ir(L)2Cl]2又はIr(L)2a ◆

*程度の範囲である。

【0058】また本発明の高分子化合物に、他の高分子化合物を混合して用いる事も可能である。他の高分子化合物には、本発明化合物と類似の化合物や、またはPVK、PPVといったキャリア輸送能を持つ高分子化合物、もしくは成膜特性を向上するような高分子化合物が好ましい。

【0059】本発明で用いられる各種高分子化合物の合成経路を、イリジウム配位高分子化合物を例として示す。

【0060】合成方法は大別して、(1) 予め高分子主鎖を形成した後に、金属錯体を反応させる方法と、(2) 金属錯体を結合させた高分子前駆体を共重合させる方法とがある。

【0061】[化合物例1]

【外5】

※ ※ 【外6】

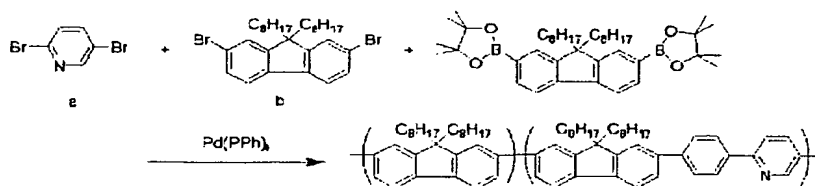
★ ★ 【外7】

☆30☆ 【外8】

40 ◆cacの濃度や反応条件などに依存するため、二つの単位の繰返し方法は任意に制御可能である)

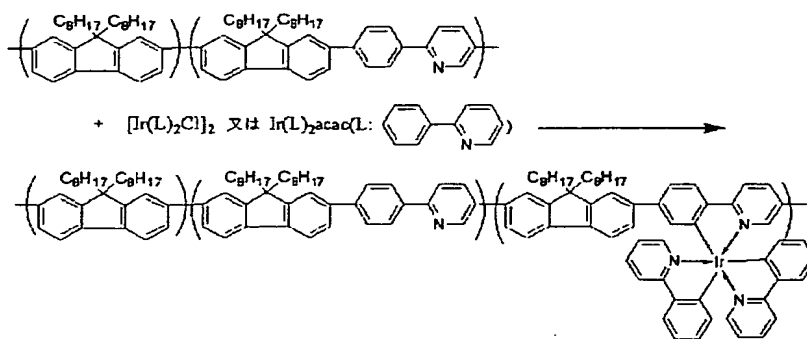
[化合物例2]

【外9】



【0066】

* * 【外10】

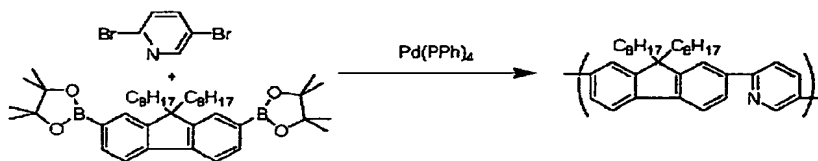


【0067】(上式の二つの単位の繰り返し比率は、反応時のモノマー a、b の濃度や反応条件などに依存し、二つの単位の繰り返し方法は任意に制御可能である。)(上式において、三つの繰り返し単位の比率は、出発原料や反応に用いる $[Ir(L)_2Cl]_2$ 又は $Ir(L)_2acac$ の濃度、※

※反応条件などに依存し、これらの繰り返し単位は任意に制御可能である。以下の化合物例でも同じである。)

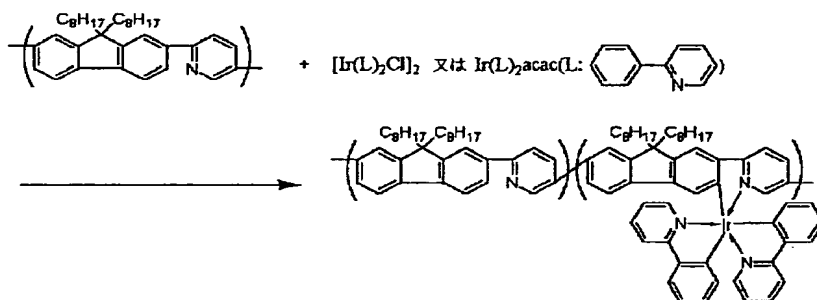
【化合物例 3】

【外11】



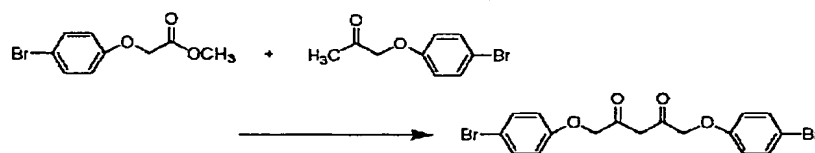
【0068】

★ ★ 【外12】



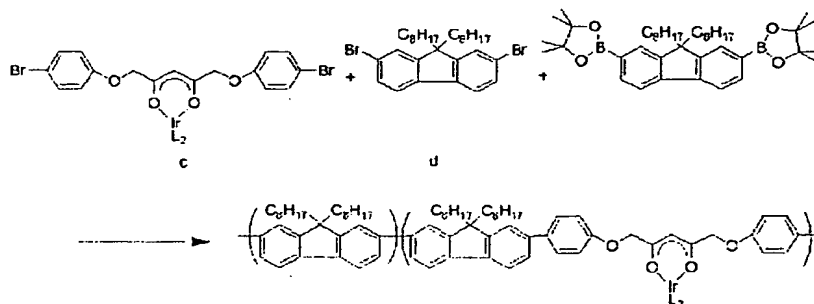
【0069】【化合物例 4】

☆ ☆ 【外13】



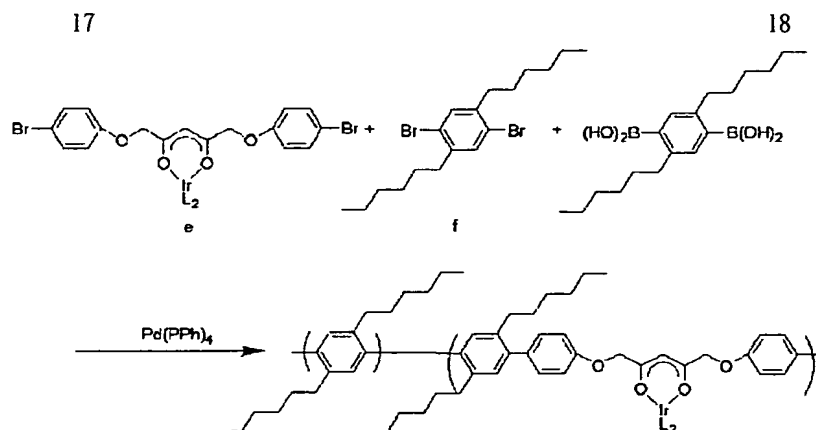
【0070】

◆ ◆ 【外14】



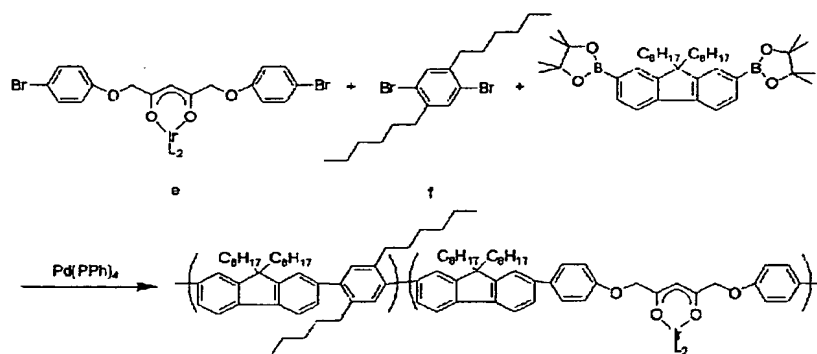
【0071】【化合物例 5】

50 【外15】



【化合物例6】

* * 【外16】



【0072】以上、本発明に用いられる高分子化合物の化合物例を示した。なお上記化合物例の構造は、反応原料や濃度、反応温度などの条件によって変化するために、必ずしも一定ではない。またここでは代表例を示したのみで、本発明はこれに限定されるものではない。

【0073】またここでは代表例を示したのみで、本発明はこれに限定されるものではなく、金属原子が、白金 Pt、ロジウム Rh、ルテニウム Ru、オスミウム Os、金 Au、パラジウム Pd、銅 Cu、コバルト Co であっても同様な効果が期待できる。

【0074】また本願では主に有機発光層を図1(b)に示すような積層構造を採用したが、図1(a)のように本願の高分子化合物と、電子又はホールなどのキャリア※

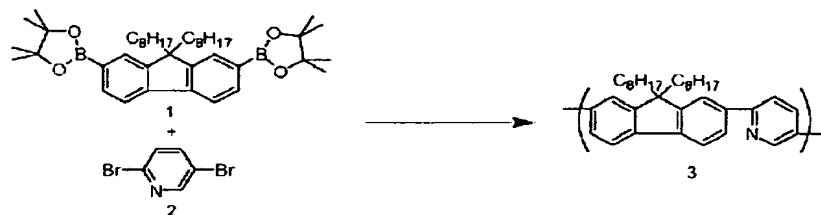
※ア輸送能力をもつ化合物とを積層して用いても良い。

【0075】また図示していないが、電極間に本願の高分子化合物と、電子又はホールなどのキャリア輸送能力をもつ化合物を混合して、1つの有機層として発光素子を構成することも可能である。この構成は図1に示した構成に比べて簡単であり、発光素子の生産性を高める事ができる。

【0076】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。本発明では、主に金属錯体としてイリジウム (Ir) 錯体を例に本願の効果を説明する。

【0077】(実施例1) 以下に示す方法で、本発明の高分子-Ir金属錯体化合物を得ることができる。

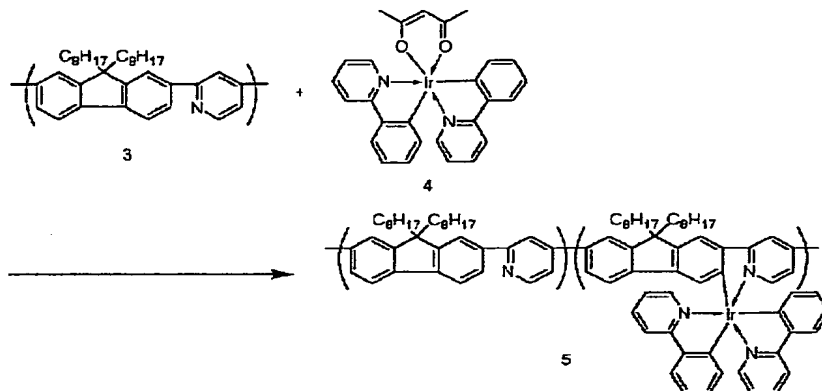
【外17】



【0078】十分に精製を行った原料化合物1 (2.0 mmol, 1.29 g) と、原料化合物2 (2.0 mmol, 0.47 g) を、窒素置換された20 ml ナスフラスコに入れ、テトラヒドロフラン (THF) 8 ml、2M-K₂CO₃ aq 6 mlの混合溶液に混合し、窒素下で十分に攪拌溶解した。さらにPd(PPh)₄ (17.3 mg, 0.0015 mmol) を加え、48時間還流を行った。反応

後、該混合液にメタノールを加え反応生成物を再沈殿させ、該沈殿物を水洗浄した後、さらにアセトンを用いてソックスレー洗浄を24時間行い、中間化合物3である黄色粉末を得た。(0.79 g, 収率85%, Mn=11,000 Mw/Mn=2.1 (in THF, polystyrene standard))

【外18】



【0079】さらに100 mlナスフラスコに脱水グリセロール50 mlをとり、130℃で2時間窒素置換した後、前記化合物3 (0.47 g, 1.0 mmol)と4 (0.13 g, 0.2 mmol)を投入し、窒素気流下で18時間加熱攪拌した。反応生成物を室温まで冷却して1規定塩酸300mlに注入し、沈殿物を濾取後水洗した。クロロホルムに溶解させ不溶物を濾過、除去した後、アセトンを用いてソックスレー洗浄を24時間行い、目的の本願高分子-Ir金属錯体化合物5である黄色粉末、0.50 g (Mn=13,000Mw/Mn=2.1 (in THF, polystyrene standard))を得た。

【0080】この高分子化合物について、以下の方法で発光寿命を調べた。まず高分子化合物をクロロホルムに溶かし、石英基板上に約0.1μmの厚みでスピンコートした。これを浜松ホトニクス社製の発光寿命測定装置を用い、室温で励起波長337 nmの窒素レーザー光をパルス照射した。励起パルスが終わった後の発光強度の減衰時間を測定した。

【0081】初期の発光強度を I_0 としたとき、 t 時間後の発光強度 I は、発光寿命 τ を用いて以下の式で定義さ

れる。

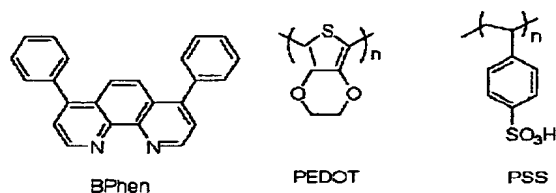
$$\text{【0082】 } I = I_0 \cdot \exp(-t/\tau)$$

本高分子化合物5は蛍光発光性を示し、その蛍光寿命は、10 μsec以下と蛍光物質の中では短寿命であった。

【0083】(実施例2)他の高分子化合物として、実施例1で用いた化合物3と化合物4、及び下式化合物6を原料として、等モルずつ混合して反応を行い、本願化合物である反応生成物7を得た。

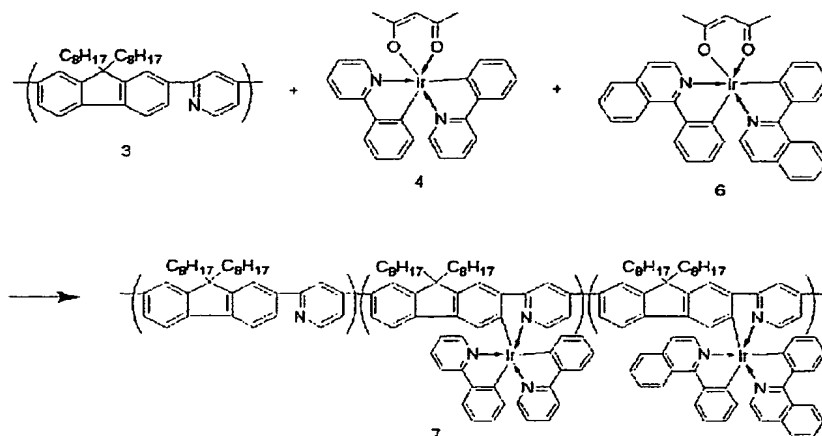
【0084】

【外19】



【0085】

【外20】



【0086】本実施例の高分子-Ir錯体化合物7は、高分子鎖中に2種類のIr錯体が含まれることにある。なおこれらの配置やIr錯体の密度については、反応条件などによって異なるために、上記構造式に限定されるものではない。

【0087】本高分子化合物7は蛍光発光性を有し、前述の方法で測定した蛍光寿命は、10 μsec以下と

蛍光物質の中では短寿命であった。

【0088】(実施例3)上記実施例2で得た化合物を用いて、図1(b)に示す有機層が3層の有機発光素子を作成し、素子特性を計測した。透明基板15として無アルカリガラス基板を用い、この上に透明電極14として100 nmの酸化インジウム(ITO)をスパッタ法にて形成し、バターニングした。

【0089】この上にホール輸送層13として、上記構造で表されるPEDOTとPSSからなる高分子膜をスピンコート法にて膜厚40nm形成した。その上に実施例2の最終高分子化合物7の0.5% クロロホルム溶液を多数回スピンコートし、60℃のオープン中で60分乾燥して、膜厚30nmの発光層12を得た。さらに電子輸送層16として、上記Bphenで表される化合物を、 10^{-4} Paの真空中で抵抗加熱蒸着を行い、膜厚40nmの有機膜を得た。

【0090】この上に金属電極層11の下引き層として、フッ化カリウムKFを5nm配置した。さらに金属電極11として、100nmの膜厚のアルミニウムAl膜を蒸着し、透明電極14と対向する電極面積が3mm²になる形状でパターンニングした。

【0091】有機発光素子の特性は室温にて、電流電圧特性をヒューレットパッカード社製の微小電流計4140Bで測定し、また発光輝度をトプコン社製BM7で測定した。本実施例の化合物を用いた素子は良好な整流性を示した。

【0092】電圧1.5V印加時に、本有機発光素子からの発光が確認された。本実施例3において、化合物4と化合物6に由来すると思われる、2種類のIr錯体に由来する2つの発光波長の光を確認した。

【0093】発光が燐光であることを確認するために実施例1、2で用いた高分子化合物をクロロホルムに溶解し、酸素置換した溶液と窒素置換した溶液に光照射して、フォトルミネッセンスを比較した。結果は、酸素置換した溶液はイリジウム錯体に由来する発光がほとんど見られなかったのに対し、窒素置換した溶液はフォトルミネッセンスが確認された。これらの結果より、本発明の高分子化合物は燐光発光性を有する高分子化合物であることを確認した。

【0094】また蛍光材料の発光寿命は一般に数n sec～数十n secであるのに対し、本発明の高分子化合物の燐光寿命は、いずれも100 n sec以上であった。

【0095】(実施例4)素子寿命を計るために、以下実施例4、5 及び比較例の素子を作成し、室温で実際に駆動して、その輝度劣化を測定した。

【0096】実施例4では、実施例1で作製した高分子-Ir錯体化合物5を用い、実施例3と同様な条件で有機発光素子を作成した。その他の条件は実施例3と同様である。

【0097】ホール輸送層13 (40 nm) : PEDOT:PS

電子輸送層16 (60 nm) : Bphen

この素子に、図3で示す駆動波形を印加し、発光輝度の経時変化を測定した。

【0098】(実施例5)本発明の高分子化合物として、実施例4で用いた前記化合物5、及び金属錯体を含まない高分子化合物としてポリビニルカルbazoolを、

重量比で1対1に混合したものを発光層として用い、有機発光素子を形成した。

【0099】他の条件は実施例3と同様である。

【0100】この素子に、図3で示す駆動波形を印加し、室温での発光輝度の経時変化を測定し、輝度が半減する時間を調べた。

【0101】(比較例)発光材料として前述した化合物3中にイリジウム-ppy錯体Ir(ppy)3分散混合した膜を用いて、有機発光素子を作成した。

【0102】他の条件は実施例3と同様である。この素子に、図3で示す駆動波形を印加し、室温での発光輝度の経時変化を測定した。

【0103】実施例4、実施例5および比較例の結果をまとめて示す。

【0104】各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果によると、従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定性に由来した耐久性の高い素子が可能になる。

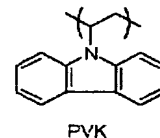
【0105】

【表1】

	発光層材料	輝度半減時間 (時間)
(実施例4)	高分子化合物 5	700
(実施例5)	高分子化合物 5 と PVK 1 : 1 混合物	650
(比較例)	高分子化合物 3 と Ir (p py) 3 の混合物	350

【0106】

【外21】



【0107】(実施例6)以下表示装置の例を2例説明する。まずXYマトリクス配線を有する画像表示装置を作成した例を図2に示す。

【0108】縦150mm、横150mm、厚さ1.1mmのガラス基板上に透明電極(陽極側)として約100nm厚のITO膜をスパッタ法にて形成後、単純マトリクス電極としてLINE/SPACE=100μm/40μmの間隔で100ラインをパターンニングした。つぎに実施例3と同様の条件で3層からなる有機化合物層を作成した。続いてマスク蒸着にて、LINE/SPACE=100μm/40μmで100ライン分の金属電極を、透明電極と直交するように、真空中 2×10^{-5} Torrの条件で真空蒸着法にて成膜した。金属電極はKFを膜厚5nm、ついでALを150nmの膜厚で形成した。

【0109】この50x50の単純マトリクス型有機EL素子を、窒素雰囲気下で満たしたグローブボックス中にて、図3に示す10ボルトの走査信号と±3ボルトの情報信号を用いて、7ボルトから13ボルトの電圧で、単純マトリクス駆動をおこなった。フレーム周波数30Hzでインターレス駆動したところ、白黒2値画像が確認できた。

【0110】本発明で示した高効率な発光素子は、画像表示装置としては、省エネルギーや高視認性を備えた軽量なフラットパネルディスプレイが可能となる。またプリンター用の光源としては、本発明の発光素子をライン状に形成し、感光ドラムに近接して置き、各素子を独立して駆動し、感光ドラムに所望の露光を行う、ラインシッターとして利用可能である。一方照明装置や液晶表示装置のバックライトへの利用は、省エネルギー効果が期待できる。

【0111】画像表示素子への別の応用では、先に述べたXYマトリクス配線に変えて、薄膜トランジスタ(TFT)を備えたアクティブマトリクス方式画像表示素子が特に有用である。以下図4~6を参照して、本発明のアクティブマトリクス方式画像表示素子について説明する。

【0112】図4は上記パネルの平面図の模式図である。パネル周辺には、走査信号ドライバーや電流供給源からなる駆動回路と、情報信号ドライバーである表示信号入力手段(これらを画像情報供給手段と呼ぶ)が配置され、それぞれゲート線とよばれるX方向走査線、情報線と呼ばれるY方向配線、及び電流供給線に接続される。走査信号ドライバーは、ゲート走査線を順次選択し、これに同期して情報信号ドライバーから画像信号が印加される。ゲート走査線と情報線の交点には表示用画素が配置される。

【0113】次に等価回路を用いて、画素回路の動作について説明する。今ゲート選択線に選択信号が印加されると、TFT1がONとなり、情報信号線からコンデンサCaddに表示信号が供給され、TFT2のゲート電位を決定する。各画素に配置された有機発光素子部(ELと略す)には、TFT2のゲート電位に応じて、電流供給線より電流が供給される。TFT2のゲート電位は1フレーム期間中Caddに保持されるため、EL素子部にはこの期間中電流供給線からの電流が流れ続ける。これにより1フレーム期間中、発光を維持することが可能となる。

【0114】図6は本実施例で用いられるTFTの断面構造の模式図を示した図である。ガラス基板上にポリシリコンp-Si層が設けられ、チャンネル、ドレイン、ソース

領域にはそれぞれ必要な不純物がドーピングされる。この上にゲート絶縁膜を介してゲート電極が設けられると共に、上記ドレイン領域、ソース領域に接続するドレイン電極、ソース電極が形成されている。この時ドレイン電極と透明な画素電極(ITO)は、介在する絶縁膜に開けたコンタクトホールにより接続される。

【0115】本発明で用いるアクティブ素子には特に限定はなく、単結晶シリコンTFTやアモルファスシリコンa-SiTFT等でも使用することができる。上記画素電極上に、多層あるいは単層の有機発光層を形成し、陰極である金属電極を順次積層し、アクティブ型有機発光表示素子を得ることができる。

【0116】

【発明の効果】本発明によれば、燐光発光性を有する新規高分子化合物を得ることができる。またその高分子化合物を発光層として用いる事により、濃度失活が起きにくく、高い発光効率をもつ有機発光素子を得ることができる。また素子のライフタイムを伸ばすのにも有効である。さらに特に薄膜トランジスタを用いたアクティブ素子との組合せで、良好な中間調を有し、長時間表示にも安定な表示が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の構成を示す概略図である。

(a)有機膜層が2層構成の場合、(b)有機膜が3層構成の場合、(c)有機膜が4層構成の場合

【図2】XYマトリクス型有機EL素子の構成を示す。

【図3】評価駆動波形の説明図。

【図4】TFTを用いたマトリクス型有機EL素子の説明図。

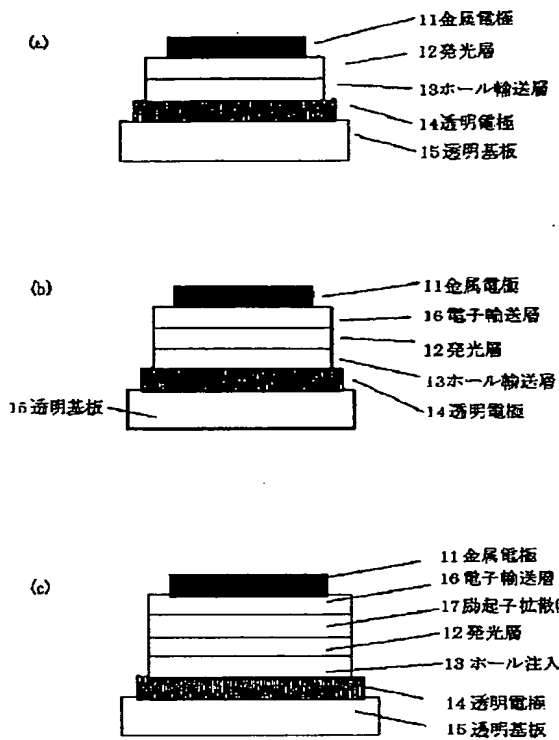
【図5】上記図4のパネルの等価回路図

【図6】上記図4のパネルの断面の説明図

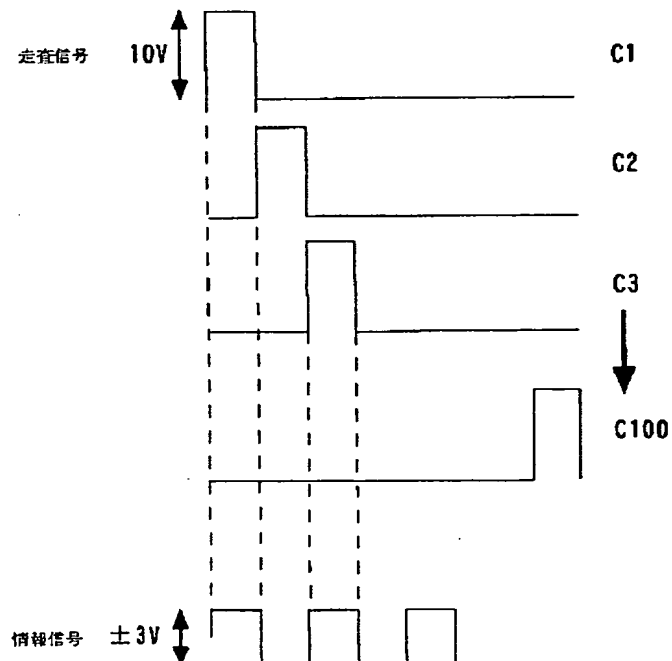
【符号の説明】

- 11 金属電極
- 12 発光層
- 13 ホール輸送層
- 14 透明電極
- 15 透明基板
- 16 電子輸送層
- 17 励起子拡散防止層
- 21 ガラス基板
- 22 陽極となる透明電極(ITO電極)
- 23 有機膜層
- 24 陰極となる金属電極

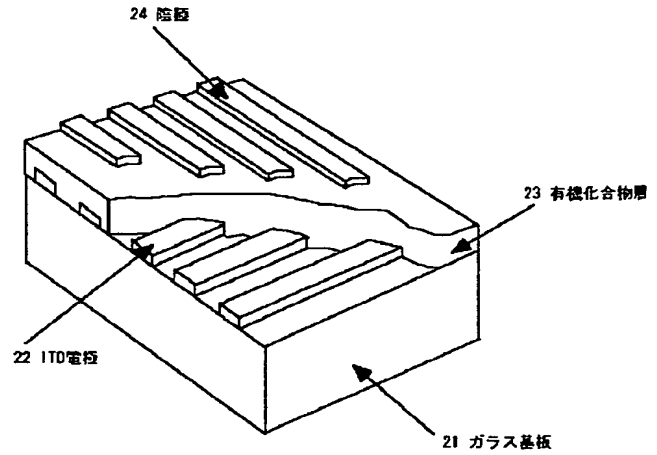
【図1】



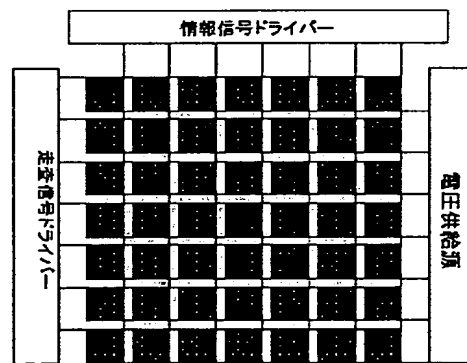
【図3】



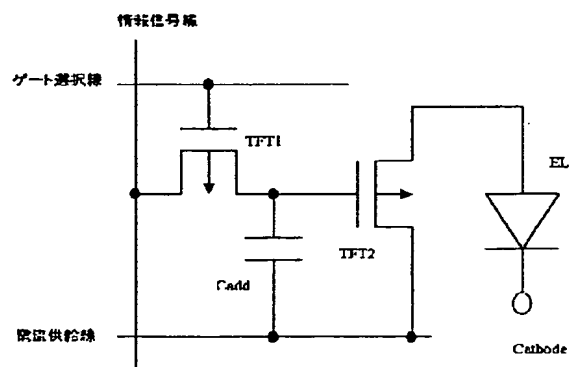
【図2】



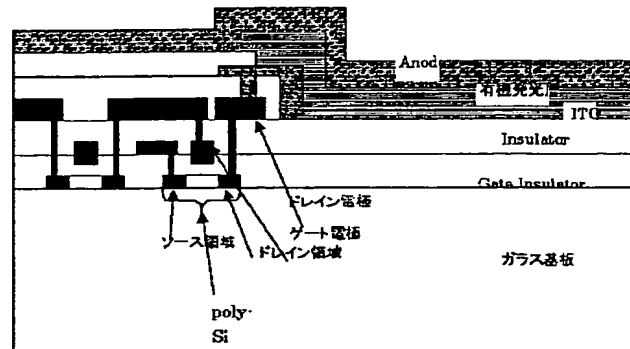
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 井川 悟史
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
 ン株式会社内
 (72)発明者 岡田 伸二郎
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
 ン株式会社内

(72)発明者 坪山 明
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
 ン株式会社内
 Fターム(参考) 3K007 AB03 AB06 BA06 CA01 CB01
 DA00 DB03 EB00 FA01
 4J031 CA06 CB04 CB05 CB06 CD28

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.